

DIELECTRIC PORCELAIN COMPOUND

Patent Number: JP-A 4-237902

Publication date: 1992-08-26

Inventor(s): OTANI OSAMU; others: 03

Applicant(s):: TDK CORP

Application Number: JP 3(1991)-0018261

Filed Date : 1991-01-18

Priority Number(s):

IPC Classification: H01B3/12 ; C04B35/46 ; H01B3/12 ; H01G4/12

Abstract

PURPOSE:To provide a dielectric porcelain compound having excellent temperature characteristics, dielectric characteristics, and a long life characteristic even when baked in a nonoxidizing atmosphere and capable of forming a laminated porcelain capacitor using a base metal such as nickel as an inner electrode.

CONSTITUTION:The dielectric porcelain compound is composed of 0.10 to 2.00mol% of MnO, 0.01 to 1.00mol% of Y₂O₃, 0.5 to 10.00mol% of {Ba α , Ca (1- α)} SiO₃ (where $0.43 \leq \alpha \leq 0.62$) relative to 100mol% of BaTiO₃.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-237902

(43) 公開日 平成4年(1992)8月26日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 3/12	3 0 3	9059-5G		
C 0 4 B 35/46		D 7310-4G		
H 0 1 B 3/12	3 0 9	9059-5G		
H 0 1 G 4/12	3 5 8	7135-5E		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-18261	(71) 出願人	000003067 ティーディーケー株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)1月18日	(72) 発明者	大谷 修 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内
		(72) 発明者	高原 弥 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内
		(72) 発明者	田中 隆一 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 山谷 晴榮 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は誘電体磁器組成物の組成に関し、ニッケル等の卑金属を内部電極として使用した積層磁器コンデンサを形成することが可能な非酸化性雰囲気中で焼成しても温度特性、誘電体特性の優れた寿命特性が長い誘電体磁器組成物を提供することを目的とする。

【構成】 BaTiO_3 が100モル%に対して、 MnO が0.10モル%~2.00モル%、 Y_2O_3 が0.01モル%~1.00モル%、 $\{\text{Ba}\alpha, \text{Ca}(1-\alpha)\}\text{SiO}_3$ (ただし $0.43 \leq \alpha \leq 0.62$) が0.5~10.00モル%の範囲にある組成の誘電体磁器組成物。

【特許請求の範囲】

BaTiO₃ を100モル%に対して $(Ba\alpha, Ca(1-\alpha))SiO_3$ (ただし $0.43 \leq \alpha \leq 0.62$)

の範囲の組成であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は誘電体磁器組成物に係り、特に静電容量の温度に対する変化率が小さく、かつ非誘電率が高く、誘電体損失が小さい誘電体磁器組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】通信機、電子計算機、テレビ受像機等に用いるIC回路素子等に広く使用される積層磁器コンデンサの製造方法は、印刷法およびシート法の2種がある。

【0003】印刷法は誘電体スラリーを所定の形状に印刷し、乾燥後その上に電極ペーストを印刷し乾燥する。この上に再び誘電体スラリーを印刷するという方法を繰返すことにより積層するものである。

【0004】シート法は誘電体シートを作成し、その上に電極ペーストを印刷し、これを複数枚積み重ねて熱圧着して積層化し、この積層体を自然雰囲気中で焼成し、焼結体を作り、これに内部電極と導通する外部引出し電極を焼付けするものである。

【0005】この場合、コンデンサの内部電極となる電極ペーストと誘電体を同時に焼成するため、内部電極の材料としては誘電体が焼結する温度内で電極が形成できること、自然雰囲気中で加熱しても酸化したり、誘電体と反応しないことが必須である。

【0006】これらの条件を満たすものとして、従来、白金やパラジウムなどの貴金属が主に使用されていた。しかし、これらの貴金属は非常に安定であるが、高価であり、積層磁器コンデンサのコストアップの最大の原因となっていた。

 $(Ba\alpha, Ca(1-\alpha))SiO_3$ (ただし $0.43 \leq \alpha \leq 0.62$)

0.5~10.00モル%

の範囲にある組成の誘電体磁器組成物を提供するものである。

【0012】

【作用】本発明の如き組成の誘電体磁器組成物は、還元性雰囲気中で焼成しても十分高い比抵抗を有し、静電容量の温度に対する変化率が小さくかつ比誘電率が高く、誘電体損失の小さいものが得られる。

【0013】これにより、特にニッケルを内部電極に有する積層磁器コンデンサを形成するのに有用な誘電体磁器組成物を得ることができる。

【0014】

【実施例】本発明の一実施例を図1を用いて説明する。

* MnO 0.10モル%~2.00モル%

* Y₂O₃ 0.01モル%~1.00モル%(ただし $0.43 \leq \alpha \leq 0.62$)

0.5~10.00モル%

※【0007】そのため、安価なニッケル等の卑金属を内部電極として使用する試みがなされている。しかしニッケルは酸化性雰囲気中で加熱すると酸化し、誘電体と反応して電極形成が不可能となる。それ故、中性あるいは還元性雰囲気中で焼成すると、今度は誘電体材料が還元され、比抵抗が非常に低いものとなってしまう、コンデンサ用誘電体材料として使用出来ないという欠点がある。

【0008】このような欠点を改善するため、従来、誘電体磁器組成物として、BaTiO₃、CaTiO₃、BaZrO₃、MnO、SiO₂、MgO等を含有する種々の誘電体磁器組成物が提案されている(例えば特開昭61-155255号公報、特開昭63-103861号公報参照)。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらのものは寿命特性が短時間で、バランスの良いものではなかった。

【0010】従って本発明の目的は、寿命特性が長く、静電容量の温度に対する変化率が小さい、バランスのとれた特性を有すると共に、ニッケル等の卑金属を内部電極として使用した積層磁器コンデンサを形成出来るように、中性あるいは還元性雰囲気中で焼成しても、温度特性が良くかつ誘電体特性の良い誘電体磁器組成物を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するため、本発明では

BaTiO₃ 100モル%に対して

MnO 0.10モル%~2.00モル%

Y₂O₃ 0.01モル%~1.00モル%(ただし $0.43 \leq \alpha \leq 0.62$)

0.5~10.00モル%

【0015】図1は本発明の一実施例の製造工程説明図であり、図1(a)は誘電体磁器組成物の材料製造工程説明図、図1(b)は本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層磁器コンデンサの形成工程説明図である。

【0016】出発原料のうちBaTiO₃としては、液相法で合成された酢酸チタンバリウムを焙焼したものを使用した。ただし固相法で作成したBaTiO₃を使用してもさしつかえない。またCaCO₃、BaCO₃、SiO₂を用いて(BaO α , CaO(1- α))SiO₂を合成し、微粉砕する。BaTiO₃を微粉砕し、MnO、Y₂O₃、{BaO α , CaO(1- α))SiO₂等の粉末をそれぞれ最終的焼成後の組

3

成が表1～表3に示す如くなるよう秤量し調合する(図1(a)の1参照)。

【0017】次にこれらの微粉末を分散剤とともに湿式混合粉碎し、脱水・乾燥する(図1(a)の2、3参照)。

【0018】この脱水・乾燥した組成物を、粉末に解砕する(図1(a)の4参照)。

【0019】このようにして得られた微粉末に分散剤等とともに混合して、原料スラリーを調製する。次にこの原料スラリーに可塑剤とともに有機バインダーを加えて十分に混合しエナメル化する(図1(b)の1参照)。

【0020】エナメル化した原料をドクターブレード法でフィルム状にシート成形し、誘電体シートを得る(図1(b)の2参照)。

【0021】得られた誘電体シートに内部電極材料であるニッケルペーストを印刷し(図1(b)の3参照)、これを複数枚積み重ねて熱圧着し、積層体を形成する(図1(b)の4参照)。

【0022】形成した積層体をカッターで切断し、例えば4×2ミリメートルの大きさにする(図1(b)の5参照)。

【0023】次にこの試料を250℃～400℃で15時間安定にして脱バインダーする(図1(b)の6参照)。

【0024】その後、酸素分圧 $7 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-5}$

4

*1) a. t. m. に制御し、焼成温度1200℃～1300℃、安定時間2時間で焼成する(図1(b)の7参照)。

【0025】得られた焼成体をさらに中性雰囲気中で700℃～1100℃で安定時間9時間で再酸化を行う(図1(b)の8参照)。

【0026】最後に形成した焼結体の上下両面にインジウム-ガリウム合金から成る端子電極を塗布、形成し、積層コンデンサ形の測定試料を完成する(図1(b)の9参照)。

【0027】この測定試料を周波数1KHz、室温20℃の条件で表1～表3に示す如き各種の電気特性を測定する(図1(b)の10参照)。

【0028】なお、寿命試験条件は印加電圧200V、測定温度200℃での評価結果である。また絶縁抵抗は、測定電圧50V、室温20℃、30秒後の値である。

【0029】このようにして得られた測定結果を表1～表3に示す。

【0030】なお表1～表3のうち*印を付した試料は本発明の範囲外のものであり、本発明の実施例のものと比較のために提供したものである。

【0031】

【表1】

試料 No.	主 組 成 (mol%)			(BaO 450 CaO 400 SiO ₂)	比誘電率 ε	誘電体損失 tanδ(%)	絶縁抵抗 IR(Ω)	静電容量変化率 ΔC/20℃ (%)				平均寿命 (Hr)
	BaTiO ₃	MnO	Y ₂ O ₃					-55℃	-25℃	85℃	125℃	
* 1	100	0	0.10	0	測定不可	測定不可	1.0×10^6	3割	測定不可			0
2		0.10	0.05	6.0	2650	2.0	1.0×10^6	-15.0	-10.0	9.0	25.0	50
3		2.00	0.10	6.0	2180	0.6	2.0×10^{10}	1.0	3.0	-3.0	-5.0	50
* 4		0.50	0	0	4670	0.8	2.0×10^{10}	-3.0	-11.0	10.0	17.0	1
* 5		0.50	0.25	0	3580	2.8	6.4×10^{10}	-23.0	-17.0	9.0	42.0	3
6		0.50	0.10	4.0	2500	0.9	1.5×10^{11}	-10.0	-8.0	4.0	14.0	50
7		0.20	0.10	6.0	2810	1.2	2.5×10^{11}	-14.0	-10.0	7.0	19.0	50
8		0.30	0.10	6.0	2370	1.0	1.7×10^{11}	-13.0	-9.0	5.0	18.0	50
9		0.40	0.10	6.0	2420	0.9	1.1×10^{11}	-11.0	-8.0	5.0	17.0	50
10		0.50	0.01	6.0	2720	1.2	3.0×10^{11}	-12.0	-10.0	4.0	14.0	12
11		0.50	0.05	6.0	3370	0.8	6.0×10^{10}	-11.0	-7.0	4.0	16.0	50
12		0.50	0.25	6.0	2880	0.7	1.0×10^{11}	-12.0	-8.0	4.0	17.0	50
13		0.50	0.075	6.0	2720	1.2	1.6×10^{11}	-12.0	-8.0	5.0	18.0	50
14		0.50	0.05	6.0	2700	1.2	1.0×10^{11}	-12.0	-10.0	4.0	17.0	30
15		0.50	0.025	6.0	2640	1.2	1.1×10^{11}	-12.0	-10.0	5.0	17.0	20

【0032】

【表2】

試料 No.	主 組 成 (mol%)			(BaO and CaO 0.42) SiO ₂	比誘電率 ε	誘電率散 tanδ (%)	絶縁抵抗 IR (A)	貯電容量変化率 ΔC/20℃ (%)				平均寿命 (Hr)
	BaTiO ₃	MnO	Y ₂ O ₃					-55℃	-25℃	85℃	125℃	
16	100	0.50	0.10	4.0	2700	1.4	11×10 ¹⁰	-13.0	-10.0	9.0	19.0	50
17		0.50	0.10	0.5	2950	1.0	10×10 ¹⁰	-18.0	-10.0	-9.0	20.0	30
18		0.50	0.10	1.0	3310	1.6	9.0×10 ¹⁰	-14.0	-11.0	9.0	25.0	30
19		0.50	0.10	2.0	3140	0.8	6.0×10 ¹⁰	-12.0	-9.0	5.0	18.0	50
20		0.75	0.05	4.0	2410	1.0	1.0×10 ¹⁰	-12.0	-9.0	4.0	17.0	50
21		0.45	0.10	6.0	2310	1.0	1.5×10 ¹⁰	-14.0	-10.0	10.0	10.3	50
22		0.50	0.10	0	4040	1.6	1.0×10 ¹⁰	-14.0	-12.0	9.0	13.0	2
23		0.50	0.10	10.0	2010	1.2	2.0×10 ¹⁰	-10.0	-8.0	4.0	13.0	50
24		0.50	0.10	15.0	1650	1.0	3.0×10 ¹⁰	-10.0	-8.0	3.0	15.0	50
25		4.00	0.10	6.0	1960	0.5	4.0×10 ¹⁰	-4.0	-2.0	5.0	13.0	50
26		2.00	1.00	2.0	2060	1.0	2.0×10 ¹⁰	-12.0	-5.0	5.0	17.0	50
27		0.50	2.00	3.0	測定不可		1.0×10 ⁶	測定不可				0

【0033】

【表3】

試料 No.	主 組 成 (mol%)				BaO, Cu - a, SiO ₂		比誘電率 ε	誘電率散 tanδ (%)	絶縁抵抗 IR (A)	貯電容量変化率 ΔC/20℃ (%)				平均寿命 (Hr)
	BaTiO ₃	MnO	Y ₂ O ₃	添加量	a					-55℃	-25℃	85℃	125℃	
1	100		0.50	0.10	2.0	0.58	3140	0.8	6.0×10 ¹⁰	-12.0	-9.0	5.0	18.0	50
2						0.50	2970	0.6	8.0×10 ¹⁰	-10.0	-8.0	4.0	13.0	
3						0.45	2530	0.7	1.0×10 ¹⁰	-11.0	-9.0	1.0	10.0	
4						0.40			焼結困難					
5						0.42	2680	0.8	1.0×10 ¹⁰	-10.0	-7.0	3.0	13.0	50
6						0.45			焼結困難					

【0034】なお、表1、表2、表3の組成を酸化物換算した値をそれぞれ表4、表5、表6に示す。

【0035】

【表4】

表1の組成の酸化物換算値

試料 No.	組 成 (mol)					
	BaO	TiO ₂	MnO	Y ₂ O ₃	CaO	SiO ₂
1	58.00	58.00	0	0.05	0	0
2	51.74	50.00	0.05	0.025	1.26	3.00
3	51.74	50.00	1.00	0.05	1.26	3.00
4	50.00	60.00	0.25	0	0	0
5	50.00	50.00	0.25	0.25	0	0
6	51.74	50.00	0.25	0.05	1.26	3.00
7	51.74	50.00	0.10	0.05	1.26	3.00
8	51.74	50.00	0.15	0.05	1.26	3.00
9	51.74	50.00	0.20	0.05	1.26	3.00
10	51.74	50.00	0.25	0.025	1.26	3.00
11	51.74	50.00	0.25	0.025	1.26	3.00
12	51.74	50.00	0.25	0.125	1.26	3.00
13	51.74	50.00	0.25	0.075	1.26	3.00
14	51.74	50.00	0.25	0.025	1.26	3.00
15	51.74	50.00	0.25	0.075	1.26	3.00

【0036】

【表5】

表2の組成の酸化物換算値

試料 No.	組 成 (mol)					
	BaO	TiO ₂	MnO	Y ₂ O ₃	CaO	SiO ₂
16	51.16	50.00	0.25	0.05	0.04	2.00
17	50.15	50.00	0.25	0.05	0.11	0.25
18	50.27	50.00	0.25	0.05	0.21	0.50
19	50.58	50.00	0.25	0.05	0.42	1.00
20	51.74	50.00	0.375	0.025	1.26	3.00
21	51.74	50.00	0.225	0.05	1.26	3.00
22	50.00	50.00	0.25	0.05	1.26	3.00
23	52.90	50.00	0.25	0.05	2.10	5.00
24	50.35	50.00	0.25	0.05	3.15	2.50
25	51.74	50.00	2.00	0.05	1.26	3.00
26	50.58	50.00	1.04	0.50	0.02	1.00
27	50.97	50.00	0.25	1.00	0.63	6.50

【0037】

【表6】

表3の組成の酸化物換算値

試料	組成 (mol)					
No.	BaO	TiO ₂	MnO	Y ₂ O ₃	CaO	SiO ₂
1	50.58	50.60	0.25	0.05	0.42	1.00
2	50.50				0.50	
3	50.45				0.55	
4	50.40				0.60	
5	50.62				0.38	
6	50.65				0.35	

【0038】表1～表3から明らかな如く、本発明による組成物は比誘電率が2000以上と高く、-55℃～125℃と広い温度範囲における静電容量の変化率が比較的小さな値を有し、他の誘電体特性も良好で平均寿命も長い。

【0039】次に本発明の誘電体磁器組成物の組成範囲の限定理由について説明する。

【0040】BaTiO₃ 100モル%に対して、MnOの含有量を0.10モル%以上添加することにより温度特性、絶縁抵抗が良好となるが、無添加であると誘電体組成物が還元され、絶縁抵抗、寿命特性ともに悪化し、誘電体として作用しなくなる（例えば表1の試料No. 1参照）。

【0041】一方、MnOの含有量を2.00モル%より多くすると、比誘電率が2000以下となり実用的誘電体特性が得られない（例えば表2の試料No. 25参照）。

【0042】Y₂O₃の含有量を0.01モル%～1.00モル%とすることにより、寿命特性が良好となるが、無添加であるとその寿命特性は極端に悪化する（例えば表1の試料No. 4参照）。

【0043】Y₂O₃の含有量が1.00モル%を越えると、絶縁抵抗は $1 \times 10^{10} \Omega$ 以下、寿命特性は1時間に満たず実用的な誘電体特性が得られない（例えば表2の試料No. 27参照）。

【0044】次に $[Ba_{\alpha}, Ca(1-\alpha)]SiO_3$ を0.5～10.00モル%添加することにより、寿命特性に

優れて、温度に対する静電容量変化率が小さいバランスのとれた特性が得られる（例えば表1の試料No. 17、表2の試料No. 23）が、0.5モル%以下の添加では、寿命特性が極端に悪化する（例えば表1の試料No. 4、5参照）。

【0046】しかし、 $[Ba_{\alpha}, Ca(1-\alpha)]SiO_3$ を10.00モル%より多く添加すると、比誘電率が2000以下となり、実用的な誘電体特性が得られなくなる（例えば表2の試料No. 24参照）。

【0046】さらに $[Ba_{\alpha}, Ca(1-\alpha)]SiO_3$ の添加量が10.00モル%以下であっても、 α が0.43未満であったり、 α が0.62より多いと焼結困難となり、実用化することができない（例えば表3の試料No. 4と6参照）。

【0047】

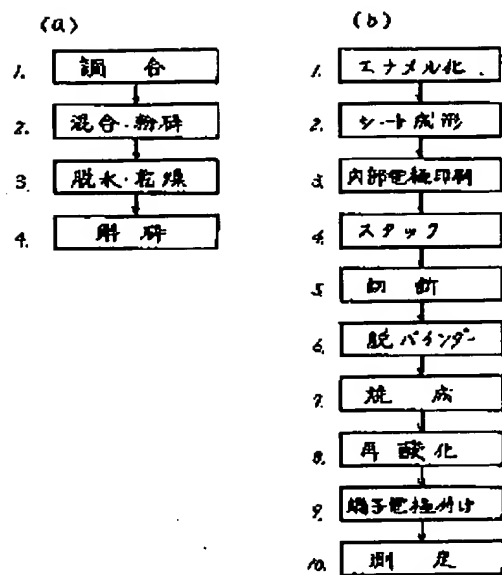
【発明の効果】本発明の組成の誘電体磁器組成物は、比誘電率が比較的高く、誘電体損失も少なく、静電容量の温度に対する変化率が比較的小さく安定しており、寿命特性の良い、バランスのとれた、信頼性の高い誘電体磁器組成物を得ることができる。

【0048】このような誘電体磁器組成物は、特にニッケルを内部電極に有する積層磁器コンデンサ用としてすぐれた特長を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の誘電体磁器組成物の製造工程説明図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 相馬 出

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
デーケー株式会社内